

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/013511 A1

(43) Date de la publication internationale
20 janvier 2022 (20.01.2022)

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 5/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
B29C 64/00 (2017.01)

[FR/FR] ; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", 75015
PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2021/051337

(72) Inventeurs : **SIMONATO, Jean-Pierre** ; 17 avenue des
Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9 (FR). **PIETRI, Thomas**
; 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9 (FR).

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2021 (16.07.2021)

(74) Mandataire : **CABINET GERMAIN ET MAUREAU** ;
12 rue Boileau, 69006 LYON (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,

(26) Langue de publication : français

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

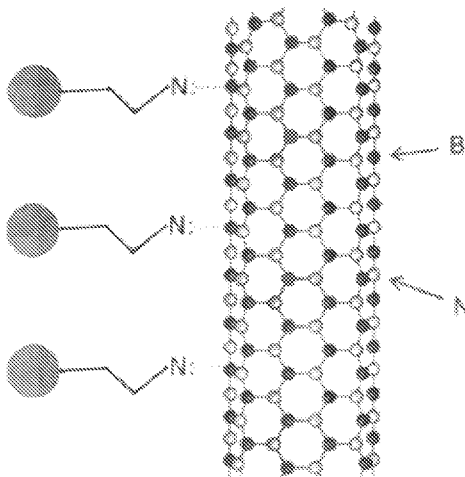
(30) Données relatives à la priorité :
FR20/07503 17 juillet 2020 (17.07.2020) FR

(71) Déposant : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES**

(54) Title: NANOCOMPOSITE WITH POLYMER MATRIX AND BORON NITRIDE NANOTUBES

(54) Titre : NANOCOMPOSITE À MATRICE POLYMÈRE ET NANOTUBES DE NITRURE DE BORE

[Fig. 1]



(57) Abstract: Disclosed is a polymer-matrix nanocomposite intended for the hot extrusion of filaments that can be used in FFF 3D printing processes, the polymer-matrix nanocomposite comprising: a polymeric matrix, a given loading rate of boron nitride nanotubes (BNNT), and a given quantity of a dispersion agent for dispersing BNNT in the polymeric matrix, the dispersion agent consisting of nanoparticles comprising at least one Lewis base function, such as an amine, phosphine, alkoxy alkane, ketone, thioethers and/or a sulphoxide.

(57) Abrégé : Nanocomposite à matrice polymère destiné à l'extrusion à chaud de filaments utilisables dans des procédés d'impression 3D de type FFF, le nanocomposite à matrice polymère comprenant : une matrice polymérique, un taux de charge déterminé de nanotubes de nitrure de bore (BNNT), et une quantité déterminée d'un agent de dispersion pour la dispersion de BNNT dans la matrice



WO 2022/013511 A1

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

DESCRIPTION

TITRE : Nanocomposite à matrice polymère et nanotubes de nitrure de bore

La présente invention concerne le domaine des matériaux nanocomposites de haute conductivité thermique convenant pour une utilisation en impression 3D de type FFF (acronyme anglo-saxon pour Fused Filament Fabrication). Selon un deuxième aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication desdits matériaux nanocomposites.

Les matériaux polymériques isolants et présentant une haute conductivité thermique sont recherchés pour des applications nécessitant une évacuation de chaleur améliorée, notamment pour des dispositifs électroniques (sur tous types de substrats), pour des batteries (casing par exemple), pour des radiateurs liés à des systèmes à base de LED, et pour tout autre dispositif pour lequel une évacuation de chaleur optimale est requise. Le matériau visé doit en ce sens permettre une évacuation de chaleur rapide et efficace tout en présentant la propriété d'isolant électrique.

Une solution consiste à élaborer des matériaux nanocomposites composés d'une matrice polymérique isolante chargée en un matériau conducteur de chaleur. Le nitrure de bore et en particulier le nanotube de nitrure de bore (ou BNNT de l'acronyme anglo-saxon Boron Nitride NanoTubes) constitue un candidat de choix pour être utilisé en tant que nanocharge dans une matrice polymérique isolante et permettre l'élaboration du nanocomposite aux propriétés recherchées. Encore peu étudiés jusqu'ici en raison de la difficulté à synthétiser les BNNT en grande quantité et avec une pureté satisfaisante, il est désormais possible depuis quelques années de les produire avec des quantités utilisables pour des produits techniques à l'échelle industrielle. Ces matériaux restent néanmoins coûteux.

Les BNNT présentent une structure chimique particulière qui leur confère des propriétés remarquables. En effet, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap, avec une valeur rapportée généralement de 5 à 5,5 eV, qui dépend peu de l'hélicité ou du diamètre. Ces propriétés intrinsèques en font des nanoobjets ayant de très bonnes conductivités thermiques tout en restant électriquement isolants.

La nature chimique des BNNT, à base d'atomes d'azote et de bore est par contre peu propice à leur dispersion dans des matrices polymères, que ce soit dans une matrice dissoute dans un solvant ou dans un mélange à chaud. La difficulté à solubiliser ou disperser ces nanoobjets est bien connue de l'homme de l'art et largement relatée

dans la littérature scientifique. Or le fait de ne pas ou de mal disperser les nanoobjets peut induire une consommation supérieure inutile de BNNT et possiblement une modification des propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus.

Différents travaux font état de modification des BNNT en vue d'améliorer leur solubilité. Il a par exemple été décrit la fonctionnalisation par le greffage chimique de chaînes éther sur la structure des BNNT mais ceci nécessite de créer des dommages sur le tube (rupture des liaisons B-N) et donc d'en diminuer les propriétés de conduction. De la même façon un traitement plasma ou l'utilisation de brome peut améliorer la solubilité dans les solvants mais là encore au détriment de l'intégrité de la structure des nanotubes. D'autres approches basées sur l'utilisation de molécules organiques de type amine ont également été étudiées pour une solubilisation dans un solvant organique ou aqueux mais la dispersion des nanotubes dans les matrices de type polymère n'est pas obtenue de façon suffisante par ces procédés et l'agglomération de BNNT reste un problème.

L'un des buts de la présente invention vise à pallier les inconvénients précités. A cet effet, la présente invention propose un nanocomposite à matrice polymère destiné à l'extrusion à chaud de filaments utilisables dans des procédés d'impression 3D de type FFF, le nanocomposite à matrice polymère comprenant :

- une matrice polymérique,
- un taux de charge déterminé de nanotubes de nitrure de bore (BNNT),
et
- une quantité déterminée d'un agent de dispersion pour la dispersion de BNNT dans la matrice polymérique,

l'agent de dispersion étant constitué de nanoparticules comportant au moins une fonction de base de Lewis, telle qu'une amine, une phosphine, un alkoxyalcane, une cétone, un thioéther et /ou un sulfoxyde.

Ainsi élaboré, le nanocomposite présente une dispersion homogène des BNNT dans la matrice polymérique et des propriétés de conductivité thermique satisfaisantes, comme on le verra ci-dessous dans la description des résultats expérimentaux. La présence d'au moins une base de Lewis sur les nanoparticules de l'agent de dispersion est efficace et n'altère pas leurs propriétés initiales de conducteurs thermiques. L'utilisation d'un agent de dispersion qui se présente sous la forme de nanoparticules et non de molécules de tailles plus réduites, permet également d'apporter un encombrement stérique important dans la matrice polymérique, du fait de leur structure tridimensionnelle. Ceci constitue une gêne stérique agissant contre l'association des tubes de BNNT en agglomérat, favorise la dislocation d'agglomérats

de BNNT déjà formés et donc favorise la dispersion de BNNT unitaire dans la matrice polymérique. Grâce à l'invention, il est possible d'éviter la réalisation de réactions chimiques transformant de manière irréversible la structure des nanotubes pour en modifier les propriétés de dispersion, par greffage par exemple sur les nanotubes, qui outre le fait qu'elles sont coûteuses, risquent par la même d'altérer leurs autres propriétés des BNNT.

Ainsi, un système percolant est obtenu sans nécessiter l'utilisation d'une grande quantité de BNNT. Le coût du nanocomposite à matrice polymérique est limité et les propriétés mécaniques du nanocomposite obtenu selon la présente invention sont similaires à celles de la matrice polymérique initiale. En effet, le caractère isolant électrique de la matrice initiale est conservé. Seules les utilisations ultérieures visées guident le choix de la nature de la matrice polymérique à utiliser. Par exemple, la capacité du nanocomposite à résister aux conditions inhérentes à l'extrusion à chaud pour former un filament dépend essentiellement de la nature du polymère utilisée dans la matrice polymérique. Ainsi configuré, le nanocomposite à matrice polymérique de l'invention peut être utilisé en impression 3D de type FFF (Fused Filament Fabrication) et répond aux critères de processabilité, en particulier d'être résistant aux contraintes inhérentes de fabrication des filaments selon un procédé d'extrusion à chaud, et d'utilisation desdits filaments lors du procédé d'impression 3D.

Il est entendu que le terme BNNT dans le présent document englobe les nanotubes de nitrure de bore de type monoparois ou multiparois (les BNNT sont disponibles par exemple auprès du fournisseur BNNano Inc.).

Il est entendu dans le présent document que l'expression 'fonction de base de Lewis' signifie une entité dont l'un des constituants possède un doublet ou plus d'électrons libres ou non liants sur sa couche de valence.

Les nanoparticules comprenant des fonctions de bases de Lewis sont par exemple obtenues par fonctionnalisation des nanoparticules avec une amine, phosphine, éther (ou alkoxyalcane), cétone, sulfoxyde, thioéthers, etc...

Il est également entendu dans le présent document que le terme 'nanoparticule' signifie un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. De même, le terme 'nanocomposite' désigne, dans la présente demande, un matériau solide multiphasé dont l'une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres.

Avantageusement, l'agent de dispersion est constitué de nanoparticules de latex, de nanoparticules d'oxydes métallique(s) et/ ou de nanoparticules d'oxydes métalloïde(s), comportant au moins une fonction de base de Lewis.

Par 'latex', il est entendu dans le présent document 'dispersion de nanoparticules sphériques de polymère hydrophobe dans l'eau'. Les nanoparticules sont stabilisées par des groupes fonctionnels présent à leur surface : surfactants, acides carboxyliques, colloïdes protecteurs. Leur nature chimique des latex est généralement à base de styrène (, butadiène, acrylates, acétates de vinyle, seuls ou en mélanges (souvent sous forme copolymères). Le latex peut ainsi être comprendre du polystyrène fonctionalisé.

L'utilisation de nanoparticules d'oxydes métalliques ou d'oxyde de métalloïdes, de nature chimique similaire, est avantageuse car ces nanoparticules sont facilement accessibles, elles sont mêmes parfois disponibles dans le commerce. Leur fonctionnalisation pour introduire une base de lewis est facile à obtenir, notamment à partir d'un grand nombre d'amines plus ou moins fonctionnalisées ou comportant une chaîne carbonée plus ou moins longue selon les besoins. En particulier, les nanoparticules de silice aminée (c'est-à-dire de la silice fonctionnalisée par un groupement de type 'amine') conduisent à une bonne dispersion et elles sont faciles à obtenir par une réaction de fonctionnalisation de nanoparticules de silice SiO₂ avec des amines, par exemple avec l'aminopropyl-triéthoxysilane ou APTS fourni par Sigma Aldrich, selon un procédé bien établi et connu de l'homme de l'art. Il est également possible d'utiliser une silice aminée commerciale également disponible auprès de Sigma Aldrich (référence du produit 791342) ou une silice phosphorée.

De façon générale, la présence de la base de Lewis sur l'agent de dispersion est obtenue par la présence d'au moins une fonction azotée ou d'au moins une fonction phosphorée, une fonction éther et/ou une fonction soufrée dans laquelle un doublet d'électrons libres ou non liants est disponible. Les fonctions azotées sont par exemple de type amine primaire, secondaire ou tertiaire. Les amines peuvent être aliphatiques, cyclique, ou aromatiques. Les fonctions phosphorées sont par exemple du type PR₀R₁R₂, R_i étant un alkyle, aryle ou un éther.

Selon une possibilité, l'agent de dispersion est constitué de nanoparticules de latex, de nanoparticules d'oxydes métallique(s) et/ ou de nanoparticules d'oxydes métalloïde(s) choisies parmi l'alumine (Al₂O₃), la silice, les oxydes de fer, les oxydes de manganèse, les oxydes de titane, les oxydes de zinc, le latex et un mélange de ceux-ci, comportant au moins une fonction de base de Lewis, et de préférence de nanoparticules de silice aminée, de nanoparticules de silice phosphorée, de

nanoparticules d'oxyde de zinc aminé et/ou de nanoparticules de latex de styrène-butadiène aminé.

Selon une disposition, le volume de la nanoparticule, ramenée à une forme sphérique (dans le cas où elle présente un facteur de forme différent de 1), présente un diamètre équivalent ou inférieur à 100 nm. Ceci participe à séparer les BNNT pouvant être agglomérés entre eux et favorise leur dispersion.

Selon une possibilité, le BNNT présente un facteur de forme supérieur à 5, de préférence un facteur de forme supérieur à 10 et de préférence encore un facteur de forme supérieur à 50. Le facteur de forme est une grandeur importante dans la mesure où un facteur de forme élevé facilite l'obtention d'une bonne percolation avec un taux de charge peu élevé.

Il est entendu dans le présent document que l'expression 'facteur de forme' est le rapport de la longueur du nanotube sur son diamètre. Le diamètre moyen des nanotubes utilisés varie entre 3 à 1000 nm, et de préférence le diamètre varie entre environ 5 et 300 nm.

L'utilisation de BNNT présentant un grand facteur de forme est privilégié dans l'invention par comparaison à des BNNT présentant un facteur de forme inférieur à 5 ou même des nitrures de bore plus sphériques ou présentant une géométrie à deux dimensions (également appelé platelet) car la force de cohésion à l'origine de la tendance du nitrure de bore à se réunir en agrégat est inférieure dans le cas de nanotubes de formes allongées à celle de nitrure de bore présentant au moins deux dimensions importantes. Le caractère globalement unidimensionnel des BNNT présentant un facteur de forme important permet de les disperser plus facilement, avec l'aide de l'agent dispersant, dans une matrice polymérique. De plus, on observe une meilleure corrélation entre les nanotubes de ce type de sorte qu'on obtient un effet de percolation optimal et le taux de charge dans la matrice polymérique peut être réduit à un minimum optimal.

Avantageusement, le taux de charge de BNNT dans le nanocomposite est compris entre 0,5% et 50% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique, de préférence compris entre 3% et 40% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique et encore de préférence entre 5 et 25% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique. Ce taux de charge peu élevé limite le risque de modifications importantes des propriétés du nanocomposite par comparaison avec celles de la matrice polymérique considérée seule.

De préférence, la quantité déterminée de l'agent de dispersion est comprise entre 1% et 500% en poids par rapport à la masse de BNNT, de préférence

comprise entre 10% et 200% par rapport à la masse de BNNT, et de préférence encore entre 20% et 50% en poids par rapport à la masse de BNNT.

La dispersion de BNNT semble être permise par le volume conséquent des nanoparticules et la réalisation d'interactions de type acide-base de Lewis entre le doublet libre de la base de Lewis de la nanoparticule et les atomes de bore en surface externe des BNNT, comme on le verra plus loin sur la figure 1. Ceci augmente probablement l'interaction chimique entre le BNNT et les chaînes de polymère de la matrice et explique l'observation de leur dispersion que ce soit dans un milieu comprenant un solvant ou en mélange à chaud.

Selon une disposition, la matrice polymérique comprend au moins un polymère, dont au moins un polymère thermoplastique. Ceci permet une extrusion à chaud et une utilisation ultérieure pour des impressions 3D de type FFF.

Selon une possibilité, la matrice polymérique comprend au moins un polymère choisi parmi la polycaprolactone (PCL), l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), les polyoléfinés (PP - Polypropylène et PE – Polyéthylène), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polystyrène (PS) le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), les polyamides (PA), les polyuréthanes (PU), le polyacrylonitrile (PAN), le polynaphtalate d'éthylène (PEN), le polyoxyméthylène (POM), les polysiloxanes, les polycarbonates (PC) et un mélange de ces polymères.

Dans le présent document, la PCL est la PolyCaproLactone obtenue auprès de Sigma Aldrich et présentant une masse molaire de M_w 80.000g.mol⁻¹. Le PLA a été fourni par Filabot sous la référence 'PolyLactic Acid 3D850'.

De préférence, la matrice polymérique comprend au moins un polymère électriquement isolant. Le nanocomposite à matrice polymère élaboré selon la présente invention est également électriquement isolant. Des mesures avec un ohmmètre à deux pointes ont permis de montrer que la présence du BNNT et de l'agent dispersant n'altère pas les propriétés d'isolation électrique de la matrice polymérique initiale.

Selon une disposition, la matrice polymérique présente une résistance surfacique supérieure à 10⁷ ohm/carré et/ou une conductivité volumique inférieure ou égale à 10⁻⁷ S/m. Le nanocomposite à matrice polymère comprenant ladite matrice polymérique présente également une résistance surfacique supérieure à 10⁷ ohm/carré et/ou une conductivité volumique inférieure ou égale à 10⁻⁷ S/m.

Avantageusement, la matrice polymérique comprend au moins un polymère à comportement rhéo-fluidifiant avec ou sans comportement thixotrope associé.

Selon une variante, la matrice polymérique comprend au moins un polymère dont le comportement est rhéo-épaississant.

Selon une disposition, le nanocomposite à matrice polymérique comprend une matrice polymérique comprenant du PCL présentant une viscosité de $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour respectivement un taux de cisaillement de 1 s^{-1} et de 10000 s^{-1} .

Avantageusement, le nanocomposite à matrice polymérique présente une température de transition vitreuse T_g supérieure ou égale à celle de la matrice polymérique. En particulier, le nanocomposite à matrice polymérique comprenant une matrice polymérique constituée de PCL, présente une température de transition vitreuse de 65°C .

Selon une variante, le nanocomposite à matrice polymérique présente une température de transition vitreuse T_g inférieure à celle de la matrice polymérique lorsqu'un phénomène répulsif a lieu entre le BNNT et la matrice polymérique.

Selon un autre aspect, l'invention propose en outre un procédé de fabrication d'un nanocomposite à matrice polymérique tel que précédemment décrit, comprenant les étapes suivantes :

- a) Préparation d'une matrice polymérique à l'état fluide par dissolution d'au moins un polymère dans un solvant ou en amenant ledit au moins un polymère à l'état fondu,
- b) ajout d'un taux de charge déterminé de BNNT à la matrice polymérique,
- c) ajout d'une quantité déterminée d'un agent de dispersion de BNNT, l'agent de dispersion étant constitué de nanoparticules comportant au moins une fonction de base de Lewis,
- d) solidification.

La préparation de la matrice polymérique à l'état fondu selon l'étape a) est réalisée en chauffant le(s) polymères constitutifs de la matrice polymérique.

Avantageusement, la matrice polymérique est soumise à une vive agitation, obtenue à l'aide d'un barreau aimanté, au cours de l'étape b) d'ajout d'un taux de charge déterminé de BNNT.

Selon une disposition, l'étape c) d'ajout d'une quantité déterminée d'un agent de dispersion de BNNT est réalisée sous vive agitation, obtenue à l'aide d'un barreau aimanté. L'agitation est maintenue plusieurs heures entre les étapes c) et d) de sorte à obtenir une dispersion homogène, par exemple entre 30 min et 48h et de préférence entre 2 à 4h.

Selon une possibilité, lorsque la matrice polymérique est préparée par dissolution dans un solvant, le procédé comprend entre l'étape c) et l'étape d) une étape

i) comprenant une application d'ultrasons pendant une durée d'environ 20 min. Cette étape complète si besoin l'homogénéisation de la dispersion.

L'application d'ultrason peut être réalisée par utilisation d'un bain ultrasonique (par exemple 20 à 120 min à une puissance allant de 20 à 40W/L) ou préférentiellement par un système plongeant de type sonde (par exemple 3 à 60 min à une puissance allant de 300 à 10000 W/L).

L'étape d) de solidification consiste en une évaporation du solvant, lorsque la matrice polymérique a été préparée par dissolution dans au moins un solvant au préalable. Le solvant est aqueux ou organique.

En variante, l'étape d) de solidification consiste en un simple refroidissement lorsque matrice polymérique a été initialement obtenue en amenant le(s) polymère(s) constitutif(s) à l'état fondu par chauffage.

Selon une possibilité, le nanocomposite à matrice polymérique solide obtenu à l'étape d) est découpé puis mis sous la forme de granulés grâce à un broyeur déchiqueteur, de sorte à préparer le nanocomposite pour des applications ultérieures.

Selon un autre aspect, l'invention propose une utilisation dudit nanocomposite à matrice polymérique pour la préparation de filaments, destinés à être utilisés dans un procédé d'impression 3D de type FFF, par extrusion à chaud dudit nanocomposite à matrice polymérique.

Selon une disposition, l'utilisation d'un nanocomposite à matrice polymérique comprend outre une étape d'impression 3D de type FFF utilisant lesdits filaments extrudés provenant du nanocomposite à matrice polymérique.

D'autres caractéristiques et avantages se dégageront de la description des exemples de réalisation qui suivent en référence au Tableau 1 qui indiquent la nature des composants, leur proportions et la conductivité thermique et sur la figure 1 sur laquelle :

[Fig. 1] sont illustrées les interactions de type acide-base de Lewis entre le BNNT et l'agent de dispersion selon un mode de réalisation de l'invention.

Procédé de fabrication dans un solvant :

Le nanocomposite à matrice polymérique constituée de PolyCaproLactone PCL a été élaboré selon les conditions générales suivantes :

a) Préparation de la matrice polymérique à l'état fluide par dissolution de PCL (100g, Mw ~80,000 g/mol) dans environ 1,5 L de dichlorométhane sous agitation et à l'atmosphère ambiante,

- b) ajout d'un taux de charge déterminé de BNNT à la matrice polymérique sous vive agitation à l'aide d'une agitation mécanique ou de type barreau magnétique,
- c) ajout d'une quantité déterminée de l'agent de dispersion de BNNT, (nanoparticules de silice ou d'oxyde de zinc, fonctionnalisées par des fonctions amines), et agitation entre 30 min et 48 h et de préférence entre 2 et 4 heures,
- i) application d'ultrasons si nécessaire pour compléter l'homogénéisation pendant 20 minutes par le biais d'un homogénéiseur de type sonde ultrasonique de 750 W,
- d) solidification par évaporation du solvant dans une étuve ventilée.

Le nanocomposite solide ainsi obtenu est ensuite découpé et mis sous la forme de granulés grâce à un broyeur déchiqueteur.

Une extrusion à chaud des granulés au moyen d'une extrudeuse 3DEVO conduit à l'obtention de filaments de 1,75 mm de diamètre. Puis des pastilles sont imprimées par impression 3D de type FFF sur une machine HYREL HYDRA 430 fournie par DELTA EQUIPEMENT.

Procédé de fabrication par mélange à chaud :

Le nanocomposite à matrice polymérique constituée de PolyLactic Acid PLA a été élaboré dans les conditions suivantes :

- a) Préparation de la matrice polymérique à l'état fluide en amenant le PLA à l'état fondu en utilisant une mini-extrudeuse bi-vis.
- b et c) Ajout d'un taux de charge déterminé de BNNT à la matrice polymérique (ici 10% en poids de la masse du PLA) et d'une quantité déterminée de l'agent de dispersion de BNNT (ici nanoparticules de silice aminées) par la mini-extrudeuse bi-vis. Le nanocomposite est récupéré en sortie de filière à l'état fondu.
- d) Solidification par refroidissement de la composition obtenue.

Procédé d'obtention de nanoparticules d'oxyde de zinc aminé

Les nanoparticules d'oxyde métalliques fonctionnalisées ont été obtenues à partir de nanoparticules d'oxyde de zinc commerciales d'un diamètre moyen de 60 nm.

- 10 g de nanoparticules d'oxyde de zinc sont dispersés dans 50 g de toluène.
- 1,1 g d'APTES (aminotriéthoxypropylsilane) est ajouté et le mélange est laissé sous agitation lente (150 rpm) durant 36h à reflux.

Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et les nanoparticules sont reprises dans de l'éthanol anhydre. Après centrifugation à 20 000 rpm durant 15 min et trois lavages à l'éthanol, le surnageant est retiré.

Les nanoparticules isolées sont séchées sous vide à 50°C.

Obtention de nanoparticules de silice aminée

Les nanoparticules de silice aminée sont disponibles par exemple auprès de Sigma-Aldrich. Celles utilisées dans les exemples ci-dessous sont nanoparticules de silice fonctionnalisées par de l'APTS (acronyme anglo-saxon de AminoPropyl-TriethoxySilane) Référence Sigma-Aldrich N° 791342.

Obtention de la conductivité thermique

La conductivité thermique a été calculée à partir des pastilles imprimées selon la formule [Math 1]

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \text{ avec}$$

- λ la conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- α la diffusivité thermique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- ρ la masse volumique en kg.m^{-3} ;
- C_p la chaleur spécifique en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La masse volumique moyenne ρ a été calculée en utilisant une loi de mélange classique prenant en compte la proportion de chaque composant. La diffusivité thermique a été mesurée à 25°C au moyen d'un diffusivimètre LFA 447 Nanoflash – Netzsch sur des pastilles calibrées de diamètre 12.7mm et d'épaisseur de 1.5 mm. La chaleur spécifique C_p de tous les nanocomposites obtenus a été calculée selon le même protocole.

Exemple 1

L'exemple 1 est un témoin constitué de filaments obtenus à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, dépourvue de BNNT et de nanoparticules d'agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, ce filament témoin présente une conductivité thermique calculée de $0.19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exemple 2

L'exemple 2 est un autre témoin constitué de filaments de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique, dépourvu de nanoparticules d'agent de dispersion.

Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exemple 3

L'exemple 3 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique et de 20 % en poids de la masse de BNNT en nanoparticules d'oxyde de zinc aminé en tant qu'agent de dispersion et obtenues comme décrit plus haut. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui constitue déjà une amélioration.

Exemple 4

L'exemple 4 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique et de 25 % en poids de la masse de BNNT de nanoparticules de silice aminée en tant qu'agent de dispersion, obtenues comme décrit plus haut. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui montre à nouveau l'amélioration apportée par la présence d'un agent de dispersion comprenant une fonction de base de Lewis.

Exemple 5

L'exemple 5 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 20% en poids de masse de la matrice polymérique, et dépourvu d'agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.48 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui illustre l'effet de la présence de BNNT.

Exemple 6

L'exemple 6 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 20% en poids de masse de la matrice polymérique, et d'une quantité en agent de dispersion de nanoparticules de silice aminée (APTS) de 25 % en poids de la masse de BNNT. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec

cette composition est de $0.71 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui montre à nouveau l'effet notable de la présence de l'agent de dispersion sur la conductivité et la dispersion des BNNT.

Exemple 7

L'exemple 7 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 30% en poids de masse de la matrice polymérique, et dépourvu d'un agent dispersant. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.79 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui illustre l'effet de la présence de BNNT.

Exemple 8

L'exemple 8 est un filament d'un nanocomposite constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PCL, d'un taux de charge en BNNT de 30% en poids de masse de la matrice polymérique, et d'une quantité de 25 % en poids de la masse de BNNT en nanoparticules de silice aminée, obtenues tel que précédemment décrit. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $1,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui illustre à nouveau l'effet notable de la présence de l'agent de dispersion.

Exemple 9

L'exemple 9 est un filament témoin constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PLA, dépourvu de BNNT et d'agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0,13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exemple 10

L'exemple 10 est un autre témoin constitué de filaments obtenus à partir un nanocomposite constitué de la matrice polymérique contenant un seul polymère PLA, et d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique, sans agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exemple 11

L'exemple 11 est un filament obtenu à partir d'un nanocomposite constitué de la matrice polymérique contenant un seul polymère PLA, d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique, et d'une quantité en agent de dispersion

de nanoparticules de silice aminée de 10 % en poids de la masse de BNNT. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui illustre à nouveau l'effet notable de la présence de l'agent de dispersion que les nanocomposites soient obtenus à partir de PCL comme de PLA.

Exemple 12

L'exemple 12 est un filament témoin constitué à partir de la matrice polymérique contenant un seul polymère PC (polycarbonate), dépourvu de BNNT et d'agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0,22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exemple 13

L'exemple 13 est un autre témoin constitué de filaments obtenus à partir un nanocomposite constitué de la matrice polymérique contenant un seul polymère PC, et d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique, sans agent de dispersion. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exemple 14

L'exemple 14 est un filament obtenu à partir d'un nanocomposite constitué de la matrice polymérique contenant un seul polymère PC, d'un taux de charge en BNNT de 10% en poids de masse de la matrice polymérique, et d'une quantité en agent de dispersion de nanoparticules de silice aminée de 15 % en poids de la masse de BNNT. Comme indiqué dans le tableau 1, la conductivité thermique du filament obtenu avec cette composition est de $0.42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui illustre à nouveau l'effet notable de la présence de l'agent de dispersion que les nanocomposites soient obtenus à partir de PCL, PC comme de PLA.

Les exemples réalisés avec ces trois matrices ayant des températures de mise en œuvre couvrant une plage de 50 à 300°C et des propriétés cristallines différentes, montrent qu'il est possible d'obtenir un résultat similaire avec les autres matrices polymériques citées en exemple : PCL (semi cristallin – mise en œuvre entre 50-150°C) PLA (semi cristallin – mise en œuvre entre 170- 200°C) (PC (amorphe- mise en œuvre entre 200 et 300°C°).

[Tableau 1]

	Matrice polymérique	BNNT (en poids de la masse de la matrice polymérique)	Agent de dispersion (en poids de la masse de BNNT)	Conductivité thermique (en $W.m^{-1}.K^{-1}$)
1	PCL	0	0	0,19
2	PCL	10%	0	0,26
3	PCL	10%	Oxyde de zinc aminé ⁽¹⁾ - 20%	0.32
4	PCL	10%	Silice aminée ⁽²⁾ 25%	0,35
5	PCL	20%	0	0.48
6	PCL	20%	Silice aminée 25%	0.71
7	PCL	30%	0	0.79
8	PCL	30%	Silice aminée 25%	1.24
9	PLA	0	0	0,13
10	PLA	10%	0	0,20
11	PLA	10%	Silice aminée 15%	0,35
12	PC	0	0	0.22
13	PC	10%	0	0.34
14	PC	10%	Silice aminée 15%	0.42

⁽¹⁾ préparé selon le mode opératoire précédemment décrit

⁽²⁾ Silice fonctionnalisée par de l'APTS, disponible auprès de Sigma-Aldrich - Référence 791342

Tableau 1 : résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de la présente invention montre que la présence d'un agent de dispersion, comprenant des nanoparticules ayant une base de lewis, augmente significativement et à moindre coût la conductivité thermique des nanocomposites obtenus par comparaison aux nanocomposites dépourvus d'un tel agent dispersant. Celui-ci permet une meilleure dispersion des nanotubes de nitrure de bore dans la matrice polymérique et participe à l'obtention d'un système percolant. Le taux de charge reste suffisamment faible pour que les propriétés des nanocomposites telle que les propriétés mécaniques, électriques, etc... conservent celles de la matrice polymérique initiale. Ceci assure ainsi une compatibilité avec des applications industrielles, telle que toute application nécessitant une très bonne dissipation thermique, tel que des dispositifs électroniques, des batteries, des radiateurs d'éléments chauffants de type LED, et notamment la fabrication par extrusion à chaud de filaments utilisables en impression 3D de type FFF.

REVENDICATIONS

1. Nanocomposite à matrice polymère destiné à l'extrusion à chaud de filaments utilisables dans des procédés d'impression 3D de type FFF, le nanocomposite à matrice polymère comprenant :

- une matrice polymérique,
- un taux de charge déterminé de nanotubes de nitrure de bore (BNNT) compris entre 0,5% et 50% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique, et
- une quantité déterminée d'un agent de dispersion pour la dispersion de BNNT dans la matrice polymérique comprise entre 1% et 500% en poids par rapport à la masse de BNNT,

l'agent de dispersion étant constitué de nanoparticules comportant au moins une fonction de base de Lewis, telle qu'une amine, une phosphine, un alkoxyalcane, une cétone, un thioéther et /ou un sulfoxyde.

2. Nanocomposite à matrice polymère selon la revendication 1, dans lequel l'agent de dispersion est constitué de nanoparticules de latex, de nanoparticules d'oxydes métallique(s) et/ ou de nanoparticules d'oxydes métalloïde(s), comportant au moins une fonction de base de Lewis.

3. Nanocomposite à matrice polymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'agent de dispersion est constitué de nanoparticules de latex, de nanoparticules d'oxydes métallique(s) et/ ou de nanoparticules d'oxydes métalloïde(s), choisies parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice, les oxydes de fer, les oxydes de manganèse, les oxydes de titane, les oxydes de zinc, et un mélange de celles-ci, comportant au moins une fonction de base de Lewis, et de préférence de nanoparticules de silice aminée, de nanoparticules de silice phosphorée, de nanoparticules d'oxyde de zinc aminé et/ou de nanoparticules de latex de styrène-butadiène aminé.

4. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le BNNT présente un facteur de forme supérieur à 5, de préférence un facteur de forme supérieur à 10 et de préférence encore un facteur de forme supérieur à 50.

5. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant un taux de charge de BNNT compris entre 3% et 40% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique et de préférence entre 5 et 25% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique.

6. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la quantité déterminée de l'agent de dispersion est comprise entre 10% et 200% par rapport à la masse de BNNT, et de préférence entre 20% et 50% en poids par rapport à la masse de BNNT.

7. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la matrice polymérique comprend au moins un polymère, dont au moins un polymère thermoplastique.

8. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la matrice polymérique comprend au moins un polymère choisi parmi la polycaprolactone (PCL), l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), les polyoléfines (PP - Polypropylène et PE – Polyéthylène), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polystyrène (PS), le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), les polyamides (PA), les polyuréthanes (PU), le polyacrylonitrile (PAN), le polynaphtalate d'éthylène (PEN), le polyoxyméthylène (POM), les polysiloxanes, les polycarbonates (PC) et un mélange de ces polymères.

9. Nanocomposite à matrice polymère selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la matrice polymérique présente une résistance surfacique supérieure à 10^7 ohm/carré et/ou une conductivité volumique inférieure ou égale à 10^{-7} S/m.

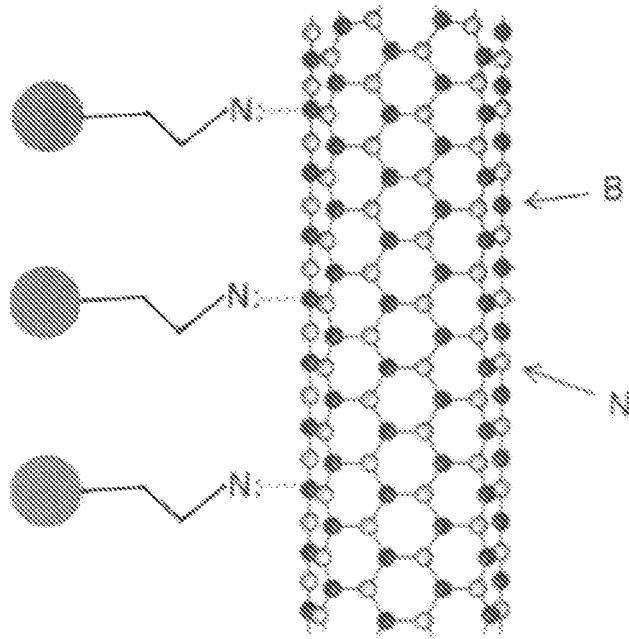
10. Procédé de fabrication d'un nanocomposite à matrice polymérique selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une matrice polymérique à l'état fluide par dissolution d'au moins un polymère dans un solvant ou en amenant ledit au moins un polymère à l'état fondu,
- b) ajout d'un taux de charge déterminé de BNNT à la matrice polymérique compris entre 0,5% et 50% en poids par rapport à la masse de la matrice polymérique,
- c) ajout d'une quantité déterminée d'un agent de dispersion de BNNT comprise entre 1% et 500% en poids par rapport à la masse de BNNT, l'agent de

dispersion étant constitué de nanoparticules comportant au moins une fonction de base de Lewis,

d) solidification.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/051337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/00</i> (2006.01)i; <i>B29C 64/00</i> (2017.01)i; <i>B82Y 30/00</i> (2011.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J; B82Y; B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019359780 A1 (LUNDORF MIKKEL DYBRO [DK] ET AL) 28 November 2019 (2019-11-28) paragraphs [6654] - [6654]	1
X	WO 2008123326 A1 (TEIJIN LTD [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] ET AL.) 16 October 2008 (2008-10-16) paragraphs [0039], [0041]	1-10
X	WO 2008146400 A1 (TEIJIN LTD [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] ET AL.) 04 December 2008 (2008-12-04) paragraphs [0109], [0110]	1-10
X	JP 2007146039 A (TEIJIN LTD; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE) 14 June 2007 (2007-06-14) paragraphs [0025], [0026]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 November 2021		Date of mailing of the international search report 16 November 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Schweissguth, Martin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/051337

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2019359780	A1	28 November 2019	EP 3218427 A1	20 September 2017
				US 2018298154 A1	18 October 2018
				US 2019359780 A1	28 November 2019
				US 2021230381 A1	29 July 2021
				WO 2016078664 A1	26 May 2016
WO	2008123326	A1	16 October 2008	JP 5201367 B2	05 June 2013
				JP WO2008123326 A1	15 July 2010
				TW 200904870 A	01 February 2009
				WO 2008123326 A1	16 October 2008
WO	2008146400	A1	04 December 2008	CN 101707914 A	12 May 2010
				HK 1141821 A1	19 November 2010
				JP WO2008146400 A1	19 August 2010
				KR 20100017269 A	16 February 2010
				WO 2008146400 A1	04 December 2008
JP	2007146039	A	14 June 2007	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051337

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J5/00 B29C64/00 B82Y30/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J B82Y B29C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2019/359780 A1 (LUNDORF MIKKEL DYBRO [DK] ET AL) 28 novembre 2019 (2019-11-28) alinéas [6654] - [6654]	1
X	WO 2008/123326 A1 (TEIJIN LTD [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] ET AL.) 16 octobre 2008 (2008-10-16) alinéas [0039], [0041]	1-10
X	WO 2008/146400 A1 (TEIJIN LTD [JP]; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP] ET AL.) 4 décembre 2008 (2008-12-04) alinéas [0109], [0110]	1-10
X	JP 2007 146039 A (TEIJIN LTD; NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE) 14 juin 2007 (2007-06-14) alinéas [0025], [0026]	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 novembre 2021		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/11/2021
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schweissguth, Martin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051337

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2019359780	A1	28-11-2019	EP 3218427 A1	20-09-2017
			US 2018298154 A1	18-10-2018
			US 2019359780 A1	28-11-2019
			US 2021230381 A1	29-07-2021
			WO 2016078664 A1	26-05-2016

WO 2008123326	A1	16-10-2008	JP 5201367 B2	05-06-2013
			JP WO2008123326 A1	15-07-2010
			TW 200904870 A	01-02-2009
			WO 2008123326 A1	16-10-2008

WO 2008146400	A1	04-12-2008	CN 101707914 A	12-05-2010
			HK 1141821 A1	19-11-2010
			JP WO2008146400 A1	19-08-2010
			KR 20100017269 A	16-02-2010
			WO 2008146400 A1	04-12-2008

JP 2007146039	A	14-06-2007	AUCUN	
